

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

|                             |   |                        |
|-----------------------------|---|------------------------|
| In re Patent Application of | ) |                        |
|                             | ) |                        |
| MARTIN JOSSO                | ) | Group Art Unit:        |
|                             | ) |                        |
| Application No.:            | ) | Examiner:              |
|                             | ) |                        |
| Filed: NOVEMBER 21, 2003    | ) | Confirmation No.: 2011 |
|                             | ) |                        |
| For: NONAEROSOL/AEROSOL     | ) |                        |
| DISPENSING OF SUNSCREEN     | ) |                        |
| SPRAYS COMPRISING SILICA    | ) |                        |
| MICROPARTICLES              | ) |                        |

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

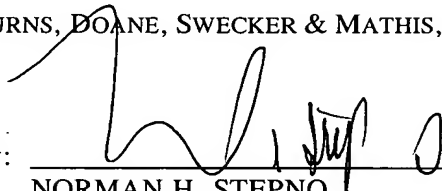
FRANCE Patent Application No. 02/14599  
Filed: November 21, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: NOVEMBER 21, 2003

By:   
NORMAN H. STEPNO  
Registration No. 22,716

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

|  |                      |  |                           |
|--|----------------------|--|---------------------------|
| <b>REMISE DES PIÈCES</b><br>DATE <b>21 NOV 2002</b><br>LIEU <b>75 INPI PARIS</b><br>N° D'ENREGISTREMENT <b>0214599</b><br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI<br>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>21 NOV. 2002</b> |                      | <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b><br>L'OREAL<br>Laurent MISZPUTEN - D.I.P.I<br>6, rue Bertrand Sincholle<br>92585 CLICHY cedex<br>France  |                           |
| <b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> OA02374/LM  |                      |  |                           |
| <b>C nfirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie  |                      |  |                           |
| <b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>  |                      | <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>  |                           |
| Demande de brevet  |                      | <input checked="" type="checkbox"/>  |                           |
| Demande de certificat d'utilité  |                      | <input type="checkbox"/>   |                           |
| Demande divisionnaire  |                      | <input type="checkbox"/>   |                           |
| <i>Demande de brevet initiale</i><br><i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>  |                      | N°   | Date <input type="text"/> |
|  |                      | N°   | Date <input type="text"/> |
| Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>  |                      | <input type="checkbox"/>   | Date <input type="text"/> |
|  |                      | N°   | Date <input type="text"/> |
| <b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b><br>Composition antisolaire vaporisable à base de microparticules sphériques de silice poreuse et dispositifs de pressurisation la contenant    |                      |  |                           |
| <b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>   |                      | Pays ou organisation _____ N°<br>Date <input type="text"/><br>Pays ou organisation _____ N°<br>Date <input type="text"/><br>Pays ou organisation _____ N°<br>Date <input type="text"/><br><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» |                           |
| <b>5 DEMANDEUR</b>   |                      | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»  |                           |
| Nom ou dénomination sociale  |                      | L'ORÉAL  |                           |
| Prénoms  |                      |  |                           |
| Forme juridique  |                      | SA   |                           |
| N° SIREN   |                      |  |                           |
| Code APE-NAF   |                      |  |                           |
| Adresse  | Rue                  | 14, rue Royale   |                           |
|  | Code postal et ville | 75008  | PARIS                     |
| Pays   |                      | France   |                           |
| Nationalité  |                      | Française  |                           |
| N° de téléphone (facultatif)   |                      | 01.47.56.88.03   |                           |
| N° de télécopie (facultatif)   |                      | 01.47.56.73.88   |                           |
| Adresse électronique (facultatif)  |                      |  |                           |

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2



Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

21 NOV 2002

LIEU

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

0214599

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 260899

**Vos références pour ce dossier :**  
(facultatif)

OA02374/LM

**6 MANDATAIRE**

Nom

MISZPUTEN

Prénom

Laurent

Cabinet ou Société

L'ORÉAL

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

Adresse

Rue

6 rue Bertrand Sincholle

Code postal et ville

92585

CLICHY Cedex

N° de téléphone (facultatif)

01.47.56.88.03

N° de télécopie (facultatif)

01.47.56.73.88

Adresse électronique (facultatif)

**7 INVENTEUR (S)**

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui☒ Non

Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé

☒☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui☒ Non**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

Laurent MISZPUTEN

21 Novembre 2002

**VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI**

**COMPOSITION ANTISOLAIRE VAPORISABLE A BASE DE  
MICROPARTICULES SPHERIQUES DE SILICE POREUSE ET DISPOSITIFS DE  
PRESSURISATION LA CONTENANT**

5 La présente invention concerne une composition vaporisable, destinée à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elles comprend, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :

- 10 (a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;  
(b) des microparticules sphériques de silice poreuse.

Elle concerne également un dispositif comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition telle que définie ci-dessus et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition en particulier du type  
15 pompe non-aérosol (atomiseur), ou du type aérosol ou pompe aérosol.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination  
20 d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire  
25 une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent  
30 même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

35 Ces compositions anti-solaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou  
40 plusieurs filtres

organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose  
45 de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV sur la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

Aussi, il existe un besoin croissant de produits solaires ayant un indice de  
50 protection élevé. Les indices de protection élevés peuvent être atteints en

incorporant plus de filtres à des concentrations élevées. Ceci n'est pas toujours réalisable dans la mesure où l'addition de quantités importantes de filtres augmente considérablement le coût des formulations solaires et les risques d'irritation de la peau.

Les produits solaires présentés sous forme de spray sont de plus en plus recherchés par les consommateurs, à cause de leur facilité d'utilisation et de leur agrément cosmétique.

A la différence des laits et des crèmes solaires classiques, il est particulièrement difficile d'obtenir des compositions solaires sous forme de spray ayant un indice de protection élevé.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a découvert de manière surprenante que l'utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse dans une composition contenant au moins un système filtrant les radiations UV et conditionnée dans un spray, il était possible d'obtenir une composition antisolaire ayant des indices de protection supérieurs à ceux qui peuvent être obtenus avec le même système photoprotecteur seul.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Ainsi, conformément à un premier objet de la présente invention, il est proposé de nouvelles compositions vaporisables, plus particulièrement destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :

- (a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;
- (b) des microparticules sphériques de silice poreuse.

Selon l'invention, on entend désigner de manière générale par "composition vaporisable", toute composition susceptible de produire sous pression dans un dispositif approprié de fines particules.

Selon l'invention, on entend désigner de manière générale par système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV, tout composé ou toute association de composés qui, par des mécanismes connus en soi d'absorption et/ou de réflexion et/ou diffusion du rayonnement UV-A et/ou UV-B, permet d'empêcher, ou du moins limiter, la mise en contact dudit rayonnement avec une surface (peau, cheveux,) sur laquelle ce ou ces composés ont été appliqués. En d'autres termes, ces composés peuvent être des filtres organiques photoprotecteurs absorbeurs d'UV ou des (nano)pigments minéraux diffuseurs et/ou réflecteurs d'UV, ainsi que leurs mélanges.

Un autre objet encore de la présente invention réside dans un dispositif comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition cosmétique ou dermatologique comprenant dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins un système photoprotecteur capable de



filtrer le rayonnement UV et au moins des microparticules sphériques de silice poreuse et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition.

- 5 Un autre objet encore de la présente invention réside dans l'utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse pour la fabrication d'une composition vaporisable, comprenant dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV, comme agent permettant d'augmenter le facteur de protection solaire (SPF).
- 10 D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

15 Les microparticules sphériques de silice poreuse conformes à l'invention ont de préférence une taille moyenne de particule allant de 0.5 à 20  $\mu\text{m}$  et plus particulièrement de 3 à 15  $\mu\text{m}$ .

Elles ont de préférence une surface spécifique allant de 50 à 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  et plus particulièrement de 150 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 Elles ont de préférence un volume poreux spécifique allant de 0,5 à 5  $\text{ml/g}$  et plus particulièrement de 1 à 2  $\text{ml/g}$

A titre d'exemple de microbilles de silice poreuse, on peut utiliser les produits commerciaux suivants :

- 25 Silica Beads SB 150 de Myoshi  
Sunsphere H-51 de Asahi Glass  
Sunsil 130 de Sunjin.  
Spherica P-1500 de Ikeda Corporation  
Sylosphere de Fuji Silysia

30 Les microparticules sphériques de silice poreuse conformes à la présente invention sont utilisées dans les compositions conformes à l'invention à des concentrations allant de préférence de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et plus particulièrement de 0,2 à 5% en poids.

35 Selon l'invention, le système photoprotecteur peut être constitué par un ou plusieurs filtres organiques et/ou un ou plusieurs (nano)pigments minéraux.

40 Les filtres organiques sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469, EP933376, EP507691, EP507692, EP790243, EP944624 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5,237,071, US 5,166,355, 45 GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres

50

tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.

Comme exemples de filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

10 Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

PABA,  
Ethyl PABA,  
Ethyl Dihydroxypropyl PABA,  
Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par  
15 ISP,  
Glyceryl PABA,  
PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

20 Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,  
Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par Haarmann  
et REIMER,  
Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,  
TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Haarmann et  
25 REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial  
« PARSOL 1789 » par HOFFMANN LAROCHE,  
30 Isopropyl Dibenzoylmethane,

Dérivés cinnamiques :

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial  
« PARSOL MCX » par HOFFMANN LAROCHE,  
35 Isopropyl Methoxy cinnamate,  
Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E  
1000 » par HAARMANN et REIMER,  
Cinoxate,  
DEA Methoxycinnamate,  
40 - Diisopropyl Methylcinnamate,  
Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate :

Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par  
45 BASF,  
Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par  
BASF,

Dérivés de la benzophénone :

50 Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,

Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF  
 Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL  
 M40 » par BASF,  
 Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,  
 5 Benzophenone-5  
 Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay  
 Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par  
 American Cyanamid  
 Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,  
 10 Benzophenone-12,  
 le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle

Dérivés du benzylidène camphre :

3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,  
 15 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par  
 MERCK,  
 Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par  
 CHIMEX,  
 Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par  
 20 CHIMEX,  
 -Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL  
 SX » par CHIMEX,  
 Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MESORYL  
 SW » par CHIMEX,

Dérivés de benzimidazole :

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial  
 « EUSOLEX 232 » par MERCK,  
 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial  
 30 commercial « NEO HELIOPAN AP » par Haarmann et REIMER,

Dérivés de triazine :

Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA  
 SPECIALTY CHEMICALS  
 35 Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 »  
 par BASF,  
 Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB  
 HEB » par SIGMA 3V  
 la 2,4,6- tris-(4' amino-benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine.

Dérivés de benzotriazole :

Drometrisole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrisole » par RHODIA CHIMIE,  
 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol, vendu sous forme solide  
 sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou  
 45 sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial  
 « TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Dérivés anthraniliques :

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO  
 50 HELIOPAN MA » par Haarmann et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

5 Dérivés de benzalmalonate :

Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LAROCHE

10 Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

-1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène  
et leurs mélanges.

Les filtres organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

- 15 Ethylhexyl Salicylate,  
Ethylhexyl Methoxycinnamate  
Octocrylene,  
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,  
Benzophenone-3,  
20 Benzophenone-4,  
Benzophenone-5,  
le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle  
4-Methylbenzylidene camphor,  
Terephthalylidene Dicumyl Sulfonic Acid,  
25 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,  
la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine  
Anisotriazine,  
Ethylhexyl triazone,  
Diethylhexyl Butamido Triazone,  
30 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol  
Drometrisole Trisiloxane  
1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène  
et leurs mélanges.

- 35 Les filtres inorganiques sont choisis parmi des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de  
40 cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP518772 et EP518773.

- 45 Le système photoprotecteur selon l'invention est généralement présent dans les compositions selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids et de préférence de 0,5 à 15 % , en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 50 Les compositions vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de

pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants).

Les agents autobronzants sont généralement choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés tels que par exemple l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 466 492 et WO 97/35842, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones telles que décrites dans la demande de brevet EP 903 342. On utilisera de préférence la DHA.

La DHA peut être utilisée sous forme libre et/ou encapsulée par exemple dans des vésicules lipidiques telle que des liposomes, notamment décrits dans la demande WO 97/25970.

Les agents autobronzants mono ou polycarbonylés sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les bactéricides et/ou les absorbeurs d'odeur, les agents alcalinisants ou acidifiants, les tensio-actifs, les émulsionnants, les anti radicaux libres, les antioxydants, les vitamines comme les vitamines E et C, les  $\alpha$ -hydroxyacides ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires aqueuses vaporisables.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les

polyoléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

5 Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les polymères acryliques réticulés comme les Carbomer, les polymères réticulés acrylates/C10-C30alkylacrylates du type Pemulen ou le polyacrylate-3 vendu sous le nom  
10 VISCOPHOBE DB 1000 par Amerchol ; les polyacrylamides tels que l'émulsion polyacrylamide, C13-C14 isoparaffine et laureth-7 vendue sous le nom SEPIGEL 305 par SEPPIC, les homopolymères ou copolymères d'AMPS tel l'HOSTACERIN AMPS vendu par CLARIANT, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non  
15 telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthyl cellulose, la gomme de xanthane, les silices nanométriques de type Aerosil.

Les agents émulsionnants ou stabilisants d'émulsions peuvent être choisis parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques ou cationiques. Parmi les stabilisants  
20 d'émulsion, on utilisera plus particulièrement les polymères d'acide isophtalique ou d'acide sulfoisophtalique, et en particulier les copolymères de phtalate / sulfoisophtalate / glycol (par exemple diéthylèneglycol / Phtalate / isophtalate / 1,4-cyclohexane-diméthanol) vendus sous les dénominations "Eastman AQ polymer" (AQ35S, AQ38S, AQ55S, AQ48 Ultra) par la société Eastman Chemical.

25 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association [système photoprotecteur + microbilles de silice poreuse] conforme à l'invention ne soit pas,  
30 ou substantiellement pas, altérée par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions concernées par l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, destinées à la préparation des formulations vaporisables.

35 Les compositions selon l'invention se présentent de préférence sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait et plus particulièrement sous la forme d'une lotion.

40 Plus préférentiellement, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus  
45 (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

Dans tous les exemples qui suivent, les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition.

### EXEMPLE 1 :

5

On a préparé une formulation antisolaire A selon l'invention vaporisable contenant les ingrédients suivants:

| <b>Formulation A</b>  | <b>Quantité<br/>% en poids</b> |
|---|--------------------------------|
| Octocrylene (UVINUL N539)   | 10                             |
| Ethylhexyl triazone (UVINUL T150)   | 1                              |
| Drometrizole trisiloxane (Silatrizole) C'est le nom commercial du Mexoryl XL                    | 3                              |
| Butyl methoxydibenzoylméthane (Parsol 1789) (on utilise les noms INCI pour les autres filtres)  | 3                              |
| Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (MEXORYL SX)  | 0.5                            |
| Titanium dioxide (je préfère ne pas divulguer le TiO <sub>2</sub> utilisé)                      | 5                              |
| C12-C15 alkyl benzoate  | 6                              |
| Huile de jojoba   | 1                              |
| Beurre de Karité  | 1                              |
| Cyclohexasiloxane (DC Fluid 246 de Dow Corning)   | .5                             |
| Glycérine   | 6                              |
| Propylèneglycol   | 6                              |
| Microbilles de silice poreuse (Silica Beads SB 150 de Myoshi)                                   | 1                              |
| Copolymère de Diglycol/Cyclohexanedimethanol/isophtalates/Sulfoisophtalates (AQ 38S de EASTMAN) | 1                              |
| Polyacrylate-3 en émulsion à 25% (VISCOPHOBE DB 1000 de Amerchol)                               | 0.5                            |
| Mélange de tocophérols naturels et huile de soja  | 0.2                            |
| Triéthanolamine   | qs                             |
| Conservateurs   | qs                             |
| Eau   | qsp 100                        |

- 10 On a ensuite préparé une formulation antisolaire vaporisable B comparative, de même support que formulation A mais ne contenant pas de microbilles de silice poreuse.

Pour chacune des compositions A et B, on a ensuite déterminé le facteur de protection solaire (SPF) qui lui était attaché. Celui-ci a été déterminé en utilisant la méthode in vitro décrite par B.L. DIFFEY et al. dans J. Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989) ; cette méthode consiste à déterminer les facteurs de protection monochromatiques dans une gamme de longueurs d'onde de 290 à 400 nm et à calculer à partir de ceux-ci le facteur de protection solaire selon une équation mathématique donnée. La mesure a été réalisée avec un pas de 1 nm sur un appareil UV-1000S de la société Labsphere, 2 mg/cm<sup>2</sup> de produit étant étalé sur ruban Transpore®.

Les résultats (valeur moyenne correspondant à cinq essais) sont regroupés dans le tableau (I) ci-dessous :

Tableau (I) :

| Composition               | A (invention)<br>avec microbilles de silice<br>poreuse | B (hors invention)<br>sans microbille de<br>silice poreuse |
|---------------------------|--|--|
| SPF moyen<br>(écart type) | 21.5<br>(2.6)  | 15.5<br>(2.8)  |

Ces résultats montrent clairement que l'ajout dans un support vaporisable de microparticules sphériques de silice poreuse à un système photoprotecteur constitué d'octocrylene, de Butyl methoxydibenzoylméthane, d'éthylhexyl triazone, de Drometrizole trisiloxane, de Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid et de nanopigments de TiO<sub>2</sub>, permet d'augmenter significativement son facteur de protection solaire.



## REVENDEICATIONS

1. Composition vaporisable, destinée à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elles comprend, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :
  - (a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;
  - (b) des microparticules sphériques de silice poreuse.
2. Composition selon la revendication 1, où les microparticules sphériques de silice poreuse ont une taille moyenne de particule allant de 0.5 à 20  $\mu\text{m}$  et plus particulièrement de 3 à 15  $\mu\text{m}$ .
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, où les microparticules sphériques de silice poreuse ont une surface spécifique allant de 50 à 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  et plus particulièrement de 150 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ .
4. Composition selon la revendication 1 à 3, où les microparticules sphériques de silice poreuse ont un volume poreux spécifique allant de 0,5 à 5  $\text{ml/g}$  et plus particulièrement de 1 à 2  $\text{ml/g}$ .
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où les microparticules sphériques de silice poreuse sont présentes à des concentrations allant de préférence de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et plus particulièrement de 0,2 à 5% en poids.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où le système photoprotecteur est constitué par un ou plusieurs filtres organiques et/ou un ou plusieurs (nano)pigments minéraux.
7. Composition selon la revendication 6, où les filtres organiques sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges.
8. Composition selon la revendication 7, où les filtres organiques sont choisis parmi
  - Ethylhexyl Salicylate,
  - Ethylhexyl Methoxycinnamate
  - Octocrylene,
  - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
  - Benzophenone-3,
  - Benzophenone-4,
  - Benzophenone-5,
  - 12-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle
  - 4-Methylbenzylidene camphor,
  - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,  
la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine  
Anisotriazine,  
Ethylhexyl triazone,  
5 Diethylhexyl Butamido Triazone,  
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol  
Drometrizole Trisiloxane  
1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène  
et leurs mélanges.

10

9. Composition selon la revendication 6, où les pigments ou les nanopigments sont choisis parmi les oxydes métalliques enrobés ou non.

15

10. Composition selon la revendication 9, où le ou les agents filtrant les radiations UV minéraux sont choisis parmi les nanopigments d'oxyde de titane, de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium, enrobés ou non.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, où le système photoprotecteur est présent à une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids et de préférence de 0,5 à 15 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

25

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée dans un dispositif aérosol et qu'elle comprend en plus au moins un agent propulseur.

30

13. Composition selon la revendication 12, où le ou les agents propulseurs sont présents dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

35

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un agent autobronzant.

15. Composition selon la revendication 14, où le ou les agents autobronzants sont choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés.

40

16. Composition selon la revendication 15, où le ou les agents autobronzants sont choisis parmi l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrulose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones.

45

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, où l'agent autobronzant est la dihydroxyacétone.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, où l'agent ou les agents autobronzants sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

50

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, contenant en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les corps gras, les solvants

- organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullents, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les bactéricides et/ou les absorbeurs d'odeur. les agents alcalinisants ou acidifiants, les tensio-actifs, les émulsionnants, les anti radicaux libres, les antioxydants, les vitamines comme les vitamines E et C, les  $\alpha$ -hydroxyacides.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, contenant en outre au moins un polymère d'acide isophtalique ou d'acide sulfoisophtalique.
21. Composition selon la revendication 19, où ledit polymère d'acide isophtalique ou d'acide sulfoisophtalique est un copolymère de phtalate / sulfoisophtalate / glycol et plus particulièrement un copolymère de diéthylèneglycol / Phtalate / isophtalate / 1,4-cyclohexane-diméthanol.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'émulsion, simple ou complexe.
23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait qu'elle se présente d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.
24. Dispositif comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition.
25. Dispositif selon la revendication 24, caractérisé par le fait qu'il s'agit d'une pompe non-aérosol.
26. Dispositif selon la revendication 24, caractérisé par le fait qu'il s'agit d'un récipient aérosol ou d'une pompe aérosol.
27. Utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse pour la fabrication d'une composition vaporisable, comprenant dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV tel que défini dans l'une des revendications précédentes, comme agent permettant d'augmenter le facteur de protection solaire (SPF).

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

|  |                      |               |       |
|--|----------------------|---------------|-------|
| <b>V s références pour ce dossier</b><br>(facultatif)  |                      | OA02374/BN/LM |       |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>  |                      | 0214599       |       |
| <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)<br>Composition antisolaire vaporisable à base de microparticules sphériques de silice poreuse et dispositifs de pressurisation la contenant                |                      |               |       |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b><br>L'ORÉAL<br>14, rue Royale<br>75008 PARIS<br>France  |                      |               |       |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). |                      |               |       |
| Nom  |                      | JOSSO         |       |
| Prénoms  |                      | Martin        |       |
| Adresse  | Rue                  | 11, rue Duroc |       |
|  | Code postal et ville | 75007         | PARIS |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |               |       |
| Nom  |                      |               |       |
| Prénoms  |                      |               |       |
| Adresse  | Rue                  |               |       |
|  | Code postal et ville |               |       |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |               |       |
| Nom  |                      |               |       |
| Prénoms  |                      |               |       |
| Adresse  | Rue                  |               |       |
|  | Code postal et ville |               |       |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |               |       |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b><br><b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b><br><b>OU DU MANDATAIRE</b><br>(Nom et qualité du signataire)<br>17 Février 2003<br>Laurent MISZPUTEN   |                      |               |       |